

AL

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

14119957

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 9328680 A2 971222 <No. of Patents: 001>

ORGANIC EL ELEMENT (English)

Patent Assignee: SEIKO PRECISION KK

Author (Inventor): TAKAHASHI HIDEO; KUGA NORIYOSHI; NAOI YASUSHI;

HIRAYAMA IWAO

IPC: \*C09K-011/06; H05B-033/18

CA Abstract No: \*128(06)068305V; 128(06)068305V

Derwent WPI Acc No: \*C 98-105272; C 98-105272

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 9328680	A2	971222	JP 96149499	A	960611 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 96149499 A 960611

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05713880 \*\*Image available\*\*

ORGANIC EL ELEMENT

PUB. NO.: 09-328680 [JP 9328680 A]

PUBLISHED: December 22, 1997 (19971222)

INVENTOR(s): TAKAHASHI HIDEO

KUGA NORIYOSHI

NAOI YASUSHI

HIRAYAMA IWAO

APPLICANT(s): SEIKO PRECISION KK [000000] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-149499 [JP 96149499]

FILED: June 11, 1996 (19960611)

INTL CLASS: [6] C09K-011/06; H05B-033/18

JAPIO CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications)

#### ABSTRACT

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To facilitate the charge injection of an organic (electroluminescent) EL element, achieve a high luminescence and reduce the production cost.

**SOLUTION:** This organic EL element is obtained by forming a transparent electrode 1a on the top surface of a transparent electrode substrate 1 and further forming an organic substance layer 2 on the transparent electrode 1a. The organic substance layer 2 contains an organic substance luminous agent 4, electron transporting inorganic substance fine particles 5 and positive hole transporting inorganic substance fine particles 6 in a binder 3 constituting the organic substance layer 2. A semiconductor such as an N type semiconductor fine particle or a P type transporting semiconductor fine particle can be used as the electron transporting inorganic substance fine particles 5 and the positive hole transporting inorganic substance fine particles 6. An alloy Ag:Mg is vacuum deposited on the organic substance layer 2 to form a cathode 7.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328680

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C09K 11/06

C09K 11/06

Z

H05B 33/18

H05B 33/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平8-149499

(22) 出願日 平成8年(1996)6月11日

(71) 出願人 396004981

セイコープレジジョン株式会社

東京都墨田区太平四丁目3番9号

(72) 発明者 高橋 英雄

東京都墨田区太平四丁目3番9号 セイコ

ープレジジョン株式会社内

(72) 発明者 久我 典義

東京都墨田区太平四丁目3番9号 セイコ

ープレジジョン株式会社内

(72) 発明者 直井 泰史

東京都墨田区太平四丁目3番9号 セイコ

ープレジジョン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松田 和子

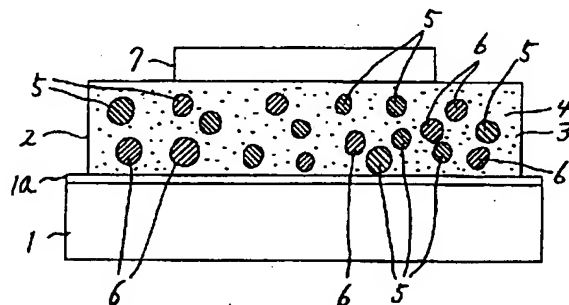
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子の電荷注入を容易にし、高輝度を達成し、製造コストを低減する。

【解決手段】 透明電極基板1の上面に透明電極1aを形成する。透明電極上に有機物層2を形成する。有機物層2は、有機物層を構成するバインダー3中に、有機物発光剤4及び電子輸送性無機物微粒子5及び正孔輸送性無機物微粒子6を含んでいる。電子輸送性無機物微粒子5及び正孔輸送性無機物微粒子6として、N型半導体微粒子やP型半導体微粒子等の半導体が使用できる。この有機物層2の上に、合金Ag:Mgを蒸着して陰極7を形成してある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極との間に有機物層を有し、上記有機物層に直流電圧を印加することにより発光する有機EL素子において、上記有機物層は、有機物発光剤と電子輸送性無機物微粒子又は正孔輸送性無機物微粒子とを含むことを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 請求項1において、上記電子輸送性無機物微粒子又は上記正孔輸送性無機物微粒子は半導体であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記電子輸送性無機物微粒子又は上記正孔輸送性無機物微粒子の表面に有機物発光剤がコーティングされていることを特徴とする有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、対向電極の間に有機発光体を挟んだ構成からなっており、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入され、この注入された正孔と電子が発光体層中で再結合することにより発光するものである。

【0003】この様な有機EL素子としては、有機正孔注入層と有機発光・電子注入層とからなる有機層が2層のものや、この2層型の有機発光・電子注入層の機能をさらに分離して有機発光層と有機電子注入層とした3層型のものなどがある。製造方法としては、これらの各層を蒸着により成膜するもので、その膜厚は1000オングストローム以下の薄膜である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような有機化合物からなる正孔・電子注入層は、本質的に伝導性が低く、また金属電極からの注入障壁も大きく、そのために素子の駆動に高い電界強度が必要であるという問題点があった。

【0005】そこで有機電子注入層の代わりに、無機半導体薄膜を用いた素子が提案され、比較的良好な特性が得られている。しかし、その製造に特別の設備を必要とすることから、コストが高くなり、更に、有機発光層を破壊せずに無機半導体薄膜を安定して積層することが困難であるという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するために、本発明の有機EL素子における有機物層は、電荷注入剤としての正孔・電子輸送性無機物微粒子と、有機発光剤とを含む構成としている。そしてこの構成によって有機物層が1層の単純な構造にでき、電荷注入が容易となり、高輝度が達成できる。そして、有機物層を薄膜に形成する困難性がなくなり、湿式法によって形成で

きるようになるので、製造コストが安価になる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、陽極と陰極との間に有機物層を有し、有機物層に直流電圧を印加することにより発光する有機EL素子において、上記の有機物層は、有機物発光剤と電子輸送性無機物微粒子又は正孔輸送性無機物微粒子とを含んでいる。

【0008】上記の電子輸送性無機物微粒子又は正孔輸送性無機物微粒子として半導体を用いることができる。

【0009】また、上記の電子輸送性無機物微粒子又は正孔輸送性無機物微粒子の表面に有機物発光剤がコーティングされていることが好ましい。正孔・電子輸送性無機物微粒子として、無機電導体である非晶質セレンや、水素化非晶質ケイ素や、SiC、CdSe等を用いることもできる。

【0010】上記のように有機物層中に、有機物発光剤と電子輸送性無機物微粒子又は正孔輸送性無機物微粒子とを含む構成によって、電荷注入が容易になり、高輝度を達成できる。また、有機物層を薄膜に形成する必要がなくなり、製造を容易にして安価に提供できる。

【0011】

## 【実施例】

（実施例1）図1は本発明にかかる有機EL素子を模式的に示す断面図であり、透明電極基板1の上面には、金、白金、パラジウム、ITO等の金属をスパッタリング又は蒸着などして透明電極1aが形成してある。透明電極1aは、発光を透過させるために、400nm以上の波長領域で透明であることが望ましい。この透明電極1a上に、有機物層2が形成されている。

【0012】有機物層2は、有機物層を構成するバインダー3中に、有機物発光剤4及び電子輸送性無機物微粒子5及び正孔輸送性無機物微粒子6を混在させてある。電子輸送性無機物微粒子及び正孔輸送性無機物微粒子として半導体が使用されている。即ち、電子輸送性無機物微粒子として粒径約0.3 $\mu$ mのN型半導体微粒子5、例えば、a-Siが、また正孔輸送性無機物微粒子としてP型半導体微粒子6、例えば、a-Siやa-SiCが用いられる。また、有機物発光剤4としては低分子有機材料であるクマリン540が用いられている。これらをバインダー（高分子有機材料）3であるポリシロキサン中にトルエンを溶媒として分散させた上で、透明電極基板1の透明電極1a上に、キャスト法により成膜することにより、膜厚約1 $\mu$ mの有機物層2が形成されたものである。この場合のN型半導体微粒子5とP型半導体微粒子6と有機物発光剤4とバインダー3との重量比は、3:3:4:0.004である。実際には、有機物発光剤4とバインダー3とは混然一体となっており、その中に両微粒子5、6がランダムに点在している。

【0013】この有機物層2の上に、合金Ag:Mgを蒸着して陰極7としている。このようにして本発明の有機

機EL素子が形成されるもので、この素子に、10Vの直流電圧をかけたところ、青緑色の発光が得られ、その時の輝度は約2000cd/m<sup>2</sup>であった。発光は局部的に薄膜化されたN型半導体微粒子5とP型半導体微粒子6とに挟まれた部分（接触界面）で生じるために、従来のような薄膜形成は必要でなく、また発光に作用する表面積は厚みの分だけ従来に比して広くなり、その分高輝度が得られる。

【0014】次に、本実施例の有機EL素子の製造方法の他の例について説明する。透明電極が形成してある透明電極基板の上面に有機物層を形成するに際して、先ず、粒径約0.3μmのN型半導体微粒子、例えば、a-Siと、P型半導体微粒子、例えば、a-Siやa-SiCと、有機物発光剤としてクマリン540とを、バインダー3であるポリシロキサン中にエチルカルビトールを溶媒として分散させて印刷用インクを用意した。印刷に際してはフレキソ印刷機を使用し、版にはメッシュ数400のブチルゴム系のものを用いた。この印刷機で、透明電極基板の透明電極上に、上記の印刷用インクで印刷し、約1.4μmの膜厚の有機物層を形成した。

【0015】この有機物層の上に、合金Ag:Mgを蒸着して陰極を形成して、図1に示すのと実質的に同一構成の素子を製造した。この素子に、10Vの直流電圧をかけたところ、青緑色の発光が得られ、その時の輝度は約500cd/m<sup>2</sup>であった。

【0016】（実施例2）次に、図示しないが第2の実施例について説明する。この実施例において、透明電極上に形成される有機物層は、粒径約0.3μmのN型半導体微粒子、例えば、a-Siと、有機物発光剤としてクマリン540とを、正孔輸送性を持つバインダーであるポリメチルフェニルシラン中にトルエンを溶媒として分散させた上で、透明電極上にキャスト法により成膜することにより、膜厚約1μmの有機物層が形成されたものである。すなわち、前実施例の正孔輸送性無機物微粒子（P型半導体）に代えてバインダー自体に正孔輸送性を持たせたものである。この場合のN型半導体微粒子と有機物発光剤とバインダーとの重量比は、6:4:0.004である。

【0017】この有機物層の上に、合金Ag:Mgを蒸着して陰極としている。このようにして製造された本発明の有機EL素子に、10Vの直流電圧をかけたところ、青緑色の発光が得られ、その時の輝度は約1800cd/m<sup>2</sup>であった。

【0018】（実施例3）図2に第3の実施例を示している。構成上相違点のない部分については図1と同じ符号を付与している。この実施例で透明電極1a上に形成される有機物層2は、電子輸送性無機物微粒子5及び正孔輸送性無機物微粒子6の表面に有機物発光剤8をコーティングさせて用いている。即ち、シアニン色素の濃厚水溶液中に、N型半導体微粒子5、例えば、a-Si

と、P型半導体微粒子6、例えば、a-Siやa-SiCとを浸漬し、それぞれの表面にコーティングした（J凝集体を形成せしめた）。

【0019】J凝集体について説明すると、色素が数分子集まって形成される分子集合体であり、いわば、ミニマムな結晶体とみなすことができる。ある特殊な構造を持つシアニン色素などで生じる。そして、この凝集体は、励起状態での相互作用が強く、共鳴蛍光即ち半値幅の狭い蛍光を発し、また蛍光量子効率も非常に高いという特徴を持つものである。

【0020】有機物発光剤8のJ凝集体を表面に形成せしめたN型半導体微粒子5とP型半導体微粒子6とをバインダー3中に分散させた上で、透明電極1a上にキャスト法により成膜することにより、膜厚約1μmの有機物層8が形成されたものである。この場合のN型半導体微粒子5とP型半導体微粒子6とバインダー3との重量比は、3:3:4である。

【0021】この有機物層の上に、合金Ag:Mgを蒸着して陰極7としている。このようにして製造された本発明の有機EL素子に、10Vの直流電圧をかけたところ、J凝集体に特有な半値幅の狭い共鳴蛍光が得られ、その時の輝度は約200cd/m<sup>2</sup>であった。

【0022】第1の実施例のように無機物微粒子表面がコーティングされていない場合、電子輸送性微粒子と正孔輸送性微粒子とが直接接触するおそれがある。両微粒子の間に有機物発光剤が介在していれば発光を生じるが、このように両微粒子が直接接触して短絡してしまうとその部分に発光を生じ得ない。そこで本実施例では、微粒子の表面を有機物発光剤でコーティングすることにより、両微粒子が直接接触することを防ぎ、このコーティング部分が発光するようにした。

【0023】なお、正孔・電子輸送性無機物微粒子として、無機電導体である非晶質セレンや、水素化非晶質ゲイ素や、SiC、CdSe等を用いることができる。

【0024】有機物層の成膜の方法は、上に述べたキャスト法やフレキソ印刷法に限られるものでなく、スピンコート法や、スクリーン印刷法等も可能であり、製造の容易さの点から湿式の方法を採用することが好ましい。

【0025】

【発明の効果】有機物層中に、電荷注入剤としての正孔又は電子輸送性無機物微粒子と、有機発光剤とを含む構成であるので、高い電界強度を要しなくて電極からの電荷注入が容易である。また、発光は正孔・電子輸送性無機物微粒子相互間の局部的に薄膜化された接触界面で生じるために、発光層の表面積が広く得られ、その分高輝度が得られる。また、有機物層を薄膜化する必要がなく、1層構造にできるので、製造が容易になり、安価に提供できる。

【0026】また、電子輸送性無機物微粒子又は正孔輸送性無機物微粒子の表面に有機物発光剤をコーティング

5

6

すると、短絡により発光不能となる部分が生じることがない。

【図面の簡単な説明】

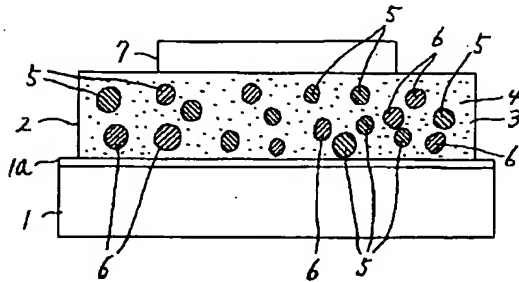
【図 1】本発明の一実施例を示す断面図である。

【図 2】他の実施例を示す断面図である。

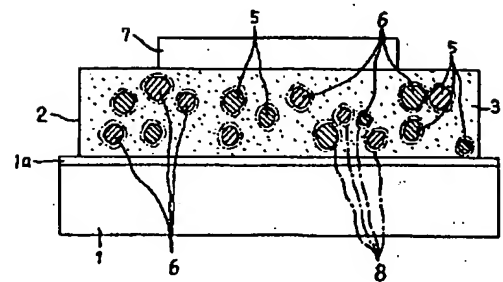
【符号の説明】

- 1 a 陽極
- 2 有機物層
- 4, 8 有機発光剤
- 5 電子輸送性無機物微粒子
- 6 正孔輸送性無機物微粒子
- 7 陰極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 平山 巖  
東京都墨田区太平四丁目 3 番 9 号 セイコ  
ープレジジョン株式会社内